

⑤

Int. Cl. 2:

C 23 F 1-00

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**Behördenamt**

**DT 24 25 379 A1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 24 25 379**

⑫

Aktenzeichen: P 24 25 379.0-45

⑬

Anmeldetag: 25. 5. 74

⑭

Offenlegungstag: 27. 3. 75

⑮

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

27. 8. 73 USA 391635

⑤④

Bezeichnung: Molybdän-Ätzmittel

⑦①

Anmelder: Western Digital Corp., Newport Beach, Calif. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Zenz, J., Dipl.-Ing.; Helber, F., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4300 Essen

⑦②

Erfinder: Rodeen, Henry Durward, Newport Beach;  
Brors, Daniel Leonard, Mission Viejo, Calif. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**DT 24 25 379 A1**

PATENTANWÄLTE ZENZ & HELBER · 43 ESSEN 1 · ALFREDSTRASSE 383

**DIPL.-ING. JOACHIM K. ZENZ**  
4300 ESSEN - BREDENEY  
ALFREDSTR. 383 · TEL. 02141/472687  
TELEGRAMME: ELROPATENTE ESSEN

**DIPL.-ING. FRIEDRICH G. HELBER**  
6142 BENSHEIM-AUERBACH  
FASANENWEG 14 · TEL. 06251/74106  
TELEGRAMME: ELROPATENTE BENSHEIM

UNSER ZEICHEN: W 19 OUR REFERENCE:
---------------------------------------

ANTWORT ERBETEN NACH ESSEN

WESTERN DIGITAL CORPORATION. Newport Beach, Kalifornien,  
V.St.A.

---

Molybdän-Ätzmittel

---

Die Erfindung betrifft das Gebiet der phototechnischen Herstellung oder Bearbeitung von Werkstücken und insbesondere die Anwendung in der elektronischen Industrie für die Herstellung von integrierten Schaltungen, Masken für die Herstellung von integrierten Schaltungen u.dgl.

In den vergangenen Jahren hat die Anwendung von phototechnischen Herstellungsverfahren und Techniken für die Massenproduktion erheblich zugenommen. Derartige Techniken wurden zur Herstellung von Teilen aus Blech durch Ätzung, insbesondere dann verwendet, wenn die Teile nur unter sehr großen Schwierigkeiten oder überhaupt nicht durch Stanzen oder andere mechanische Bearbeitungsverfahren hergestellt werden konnten. Weiter wurden Produkte hergestellt, bei denen ein Muster in einer auf einem Grundmaterial aufgebrachte Schicht eingätzt wurde, wie beispielsweise gedruckte Schaltungskarten. Am notwenigsten ist die Verwendung von phototechnischen Herstellungsverfahren jedoch auf dem Gebiet der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen, insbesondere integrierten Schaltungen, bei denen Kantenbegrenzungen in der Größenordnung von etwa

509813/1070

- 2 -

250  $\mu$ m und weniger erforderlich sind, und wobei Maskeneigenschaften, wie Verschleißwiderstand, Festigkeit, Fehlerfreiheit wesentliche Erfordernisse sind.

Die Herstellung von integrierten Schaltungen erfolgt im allgemeinen durch eine Reihe von Photofabrikationsschritten, die dazu dienen, Flächen auf einem Substrat zu begrenzen, so daß Materialien niedergeschlagen oder abgeätzt werden können und Dotiermittel durch die so begrenzten Flächen in das Substrat eindiffundiert werden können. So können beispielsweise sowohl Bipolar- wie auch Feldeffekt-Bauelemente durch Diffusion eines oder mehrerer Dotiermittel in vorbestimmte Flächen eines Silizium-Substrats hergestellt werden. Im allgemeinen erfolgt dies so, daß über einem Substrat eine Siliziumoxidschicht und hierauf eine Photolackschicht vorgesehen werden, worauf der Photolack durch eine Photomaske mit einer geeigneten Lichtquelle belichtet wird. Danach wird der Photolack entwickelt und abhängig von der Eigenschaft des Photolacks werden entweder die belichteten oder die unbelichteten Flächen ausgelöst, wodurch ausgewählte Flächen der Siliziumoxidschicht freigelegt werden. Ein geeignetes Ätzmittel wird zur Entfernung der Siliziumoxidschicht und zur Freilegung der unter ihr befindlichen Substratoberfläche verwendet. Nach der Entfernung des restlichen Photolacks mittels eines geeigneten Lösungsmittels können Dotierstoffe selektiv in die freigelegten Flächen eindiffundiert werden, da das verbleibende Oxid für die üblichen Dotierstoffe relativ undurchlässig ist. Die Herstellung der meisten Bauelemente erfordert dann im allgemeinen die erneute Bildung einer Oxidschicht über den freigelegten Substrat-Zonen und die Begrenzung einer oder mehrerer zusätzlicher Zonen zur Diffusion o.dgl. in fester, vorbestimmter Lage zu den Flächen des ersten Diffusionsvorgangs. Diese zweiten Flächen werden wieder mit der gleichen Reihe von Photofabrikationsschritten begrenzt, wobei geeignete Masken zur Begrenzung

der neuen Flächen verwendet werden. Der abschließende Verfahrensschritt bei der Herstellung von integrierten Schaltungen umfasst zumeist die Niederschlagung einer geeigneten Metallschicht und die Ätzung der Metallschicht in ein vorbestimmtes Muster, das wiederum in fester Beziehung zu den in früheren Photofabrikationsschritten hergestellten eindiffundierten Zonen, niedergeschlagenen Schichten usw. steht, so daß beispielsweise Verbindungsleitungen der Schaltung u.dgl. erzeugt werden.

Im vorliegenden Stand der Technik kann eine typische integrierte Schaltung eine Seitenlänge in der Größenordnung von etwa 2,5 mm haben, wobei Schaltungen mit Integration in größerem Format Seitenlängen bis zu einer Größe von etwa 6,4 mm haben können. Halbleiterscheibchen, auf denen derartige Schaltungen hergestellt werden, haben üblicherweise die Größenordnung von etwa 50 mm, wobei in der Industrie gegenwärtig eine Tendenz zur Verschiebung dieser Größe auf einen Standard-Scheibchendurchmesser von etwa 75 mm zu beobachten ist. Photomasken haben daher üblicherweise ein Matrix-Muster der gewünschten Schaltungsmuster. Während jede Maske eines zur Herstellung einer integrierten Schaltung verwendeten Maskensatzes unterschiedlich ist, muß offensichtlich die Maskengeometrie extrem genau sein, wenn die Masken genau übereinander gelegt werden sollen, wie dies zur Ausrichtung jeder Maske für jede gleichzeitig auf einem Einzelscheibchen gebildeten integrierten Schaltung erforderlich ist. Beim gegenwärtigen Stand der Technik liegen die Kantenbegrenzungen auf Photomasken in der Größenordnung von 0,25 mm und weniger bei durch die Photomaske begrenzten diffundierten Zonen, welche Widerstände, eindiffundierte Schaltungsverbindungen u.dgl. mit Breiten, in der Größenordnung von etwa 0,25 mm und weniger aufweisen. Für die Herstellung von Photomasken verwendete Materialien und die Herstellungsverfahren müssen daher so ausgewählt sein, daß ein extrem scharfes, genau begrenztes und präzise ausgerichtetes Muster auf den Photomasken erzielt wird.

Wegen der erforderlichen Genauigkeit wird bei den zur Herstellung von integrierten Schaltungen angewandten Photofabrikationsverfahren die Kontaktdrucktechnik angewandt, bei der die Musterseite der Photomaske in direkter Anlage an der Photolackschicht auf dem Substrat steht. Daher unterliegt die Maske einer möglichen Abnutzung und mechanischen Verschlechterung des extrem empfindlichen Musters. Auch die geringste Fehlstelle der Maske, sei sie durch eine Mikropore oder ein Nadelloch in der Maskierschicht vor der Bildung des Musters oder durch eine Beschädigung nach deren Herstellung entstanden, führt zu einer nicht funktionsfähigen integrierten Schaltung von diesem Muster. Für die Herstellung von in der Produktion eingesetzten Masken werden üblicherweise sogenannte Master-Masken eingesetzt, und zwar ebenfalls in einem Kontaktdruckverfahren, so daß hierbei dieselben Probleme auftreten.

Die bekannten Photomasken weisen im allgemeinen eine bekannte Silber-Silberhalogenid-Schicht auf einem Glassubstrat auf, die mittels bekannter Verfahren belichtet und entwickelt wird. Einige gegenwärtig verwendete neuere Materialien umfassen Silizium-Masken und Chrom-Masken. Von diesen sind Chrom-Masken die einzigen Metallschicht-Masken, die in erwähnenswerten Mengen eingesetzt wurden.

Metallisierungsschichten auf Halbleiter-Bauelementen, die zur Bildung von Verbindungsleitungen u.dgl. gemustert werden, bestehen im allgemeinen aus Aluminium oder Gold und deren Legierungen. Unter bestimmten Umständen werden jedoch andere Materialien verwendet, wenn unterschiedliche elektrische Eigenschaften, bessere Haftung, höhere Temperatur-Beständigkeit und/oder andere Eigenschaften erforderlich sind. Unter diesen Materialien ist Molybdän zu erwähnen, welches ein gegen Temperatureinflüsse widerstandsfähiges Material, jedoch nicht leicht zu ätzen ist.

Für das Ätzen derartiger Materialien, wie Molybdän sind daher im allgemeinen starke Ätzmittel erforderlich, welche die Tendenz haben, auch den Photolack anzugreifen, wodurch die erreichbare Kantenbegrenzung beeinträchtigt und eine verminderte Qualität des Maskenmusters erhalten wird.

Dem-gegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie ein Ätzmittel für die Ätzung von Molybdän anzugeben, welches die Herstellung hochgenauer Muster auf Photomasken ermöglicht, deren Maskenschicht aus Molybdän besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Ätzung von Molybdän besteht darin, daß zunächst eine Lösung aus  $H_2O$  und  $H_2O_2$  und daß Kontakt zwischen der Lösung und dem Molybdän hergestellt wird. Eine weitere Verbesserung kann dadurch erzielt werden, daß der Lösung ein Netzmittel zugefügt wird.

Das erfindungsgemäße Ätzmittel ist also durch eine Lösung von  $H_2O$  und  $H_2O_2$  gekennzeichnet, die vorzugsweise zusätzlich ein Netzmittel aufweist.

Mit dem erfindungsgemäßen Ätzmittel wird also ein Molybdän-Ätzmittel zur Verfügung gestellt, das für solche Zwecke, wie dem Ätzen von Mustern in Dünnschichten aus Molybdän und zur Herstellung von Photomasken verwendbar ist. Eine Photomaske kann beispielsweise aus einer Dünnschicht aus auf ein transparentes Substrat, beispielsweise Glas, niedergeschlagenem Molybdän bestehen, in welche das erforderliche Photomaskenmuster eingeätzt ist. Konventionelle photolithographische Verfahren, wie sie bei der Herstellung von Halbleiter-Bau-elementen üblicherweise verwendet werden, können zur Erzeugung des Musters in der Molybdän-Schicht angewandt werden, mit der Ausnahme, daß bei der Erfindung das Ätzmittel ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid, Wasser und einem geeigneten Netzmittel ist, welches eine schnelle Ätzrate ohne Angreifen des Photolacks zur Bildung des Musters erlaubt.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert, und zwar zeigt:

Fig. 1 eine Schnittansicht durch ein transparentes Substrat mit einer auf ihm niedergeschlagenen Molybdän-Schicht;

Fig. 2 eine Schnittansicht des in Fig. 1 gezeigten Substrats, wobei über der Molybdän-Schicht eine Photolack-Schicht dargestellt ist;

Fig. 3 eine Schnittansicht des Substrats nach der Belichtung und Entwicklung des Photolacks;

Fig. 4 eine Schnittansicht nach dem Abätzen der freiliegenden Flächen der Molybdän-Schicht mittels des erfindungsgemäßen Ätzmittels; und

Fig. 5 eine Schnittansicht des Substrats nach Entfernung des restlichen Photolacks.

Molybdän ist ein temperaturbeständiges Metall, welches sehr hart und hoch-korrosionsfest ist. Wegen dieser Eigenschaften wurde es sowohl für Dünnschichten, wie auch für Dick-schichten, beispielsweise als Gate-Elektroden für MOS-Bau-elemente mit metallischem Gate verwendet. Wegen seiner Korrosionsbeständigkeit war das Ätzen von Molybdän jedoch bisher ein Hauptproblem und die im Stande der Technik verwendeten Standard-Ätzmittel, wie HCL,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Königswasser u.dgl. zeigten hohen Korrosionsangriff und waren mit Photolack-Emulsionen nicht verträglich. Daher war die erzielbare Kantenbegrenzung beim Versuch, Muster in Molybdän einzuzätzen, bisher schlecht, weil Hinter-schneidungen und Schädigungen des Photolacks durch das Ätzmittel auftraten.

Es hat sich herausgestellt, daß mit der erfindungsgemäßen Lösung aus Wasserstoffperoxid und Wasser, die vorzugsweise mit einem Netzmittel, beispielsweise einem Detergens versetzt sind, ein hervorragendes Molybdän-Ätzmittel gegeben ist. So ätzt die Lösung das Molybdän schnell und gleichmäßig, obwohl die üblichen Photolacke nicht angegriffen werden. Außerdem ist die Lösung ungiftig und deshalb

einfach in der Anwendung. Eine im Verhältnis 1 : 1 zusammengesetzte Lösung aus  $H_2O:H_2O_2$  hat die gewünschten Eigenschaften, obgleich auch Lösungen im Bereich von 4 : 1 ÷ 2 : 3 von  $H_2O:H_2O_2$  in Abhängigkeit von solchen Einflußgrößen, wie der gewünschten Ätzrate u.dgl. verwendet werden können. Eine große Anzahl von Netzmitteln sind als Teil des Ätzmittels verwendbar, beispielsweise ein von der Firma Proctor and Gamble unter der Bezeichnung Joy vertriebenes Detergens.

Da bei der Ätzung die Standard-Photolack-Emulsionen nicht merklich angegriffen werden, ist es nunmehr unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, Molybdän-Photomasken sehr hoher Qualität für die Produktion von Halbleiter-Bauelementen herzustellen. Eine solche Maske kann hergestellt werden, indem ein für die gewünschte Wellenlänge von Licht, üblicherweise ultraviolettes Licht, hinreichend transparentes Substrat benutzt wird, beispielsweise das in Fig. 1 mit 20 bezeichnete Substrat, und indem über diesem Substrat eine dünne Schicht 22 aus Molybdän niedergeschlagen wird. Im allgemeinen wird ein Glassubstrat verwendet, obgleich auch andere geeignete Materialien, beispielsweise Quarz, verwendet werden können. Die Niederschlagung des Molybdäns kann mit bekannten Zerstäubungsverfahren erfolgen. Für die Herstellung von Photomasken sollte das Molybdän mit einer Dicke in der Größenordnung von 200 - 900 Å und vorzugsweise mit einer Dicke von etwa 500 Å aufgebracht werden. Der in Fig. 1 gezeigte Ausgangsteil für die Molybdän-Masken kann dann mit einem bekannten Photolack (entweder einem positiven oder einem negativen Photolack) schleuderbeschichtet werden. Eine derartige Schleuderbeschichtung ist in der Photofabrikation bekannt und wird insbesondere bei der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen als bekanntes Verfahren eingesetzt, so daß es im vorliegenden Zusammenhang nicht weiter beschrieben werden muß.



Nach der Schleuderbeschichtung des Ausgangsbautils wird der beschichtete Molybdän-Rohrteil vorzugsweise gebrannt, um Lösungsmittel und andere leichtflüchtige Materialien aus der Photolackschicht auszuteiben und die mechanische Unversehrtheit der Schicht zu verbessern. Der mit einer Photolackschicht 24 versehene Photomasken-Rohrteil ist in Fig. 2 gezeigt.

Im nächsten Schritt wird die Photolack-Schicht 24 mittels einer geeigneten Lichtquelle, üblicherweise einer Ultraviolett-Lichtquelle, durch eine Maskiereinrichtung so belichtet, daß im Photolack das gewünschte Muster abgebildet wird. Es ist ersichtlich, daß andere Lacke, beispielsweise Elektronen-Lacke verwendet werden können, wobei der Lack dann in geeigneter Weise, beispielsweise in einem Elektronenstrahl-Muster-Generator oder in einem Elektronenbild-Projektionssystem belichtet wird. Bei der Herstellung von Produktionsmasken erfolgt diese Belichtung üblicherweise unter Anwendung einer bestimmten Form einer Master-Maske in einem Kontaktdruckverfahren. Wenn die herzustellende Maske selbst eine Master-Maske ist, dann kann die Belichtung auf andere Weise, beispielsweise mittels einer Intervall- und Wiederholungskamera (step and repeat camera) erfolgen. Solche Einrichtungen sind bekannt und werden zur Verkleinerung eines Schaltungsmusters auf photographischem Wege und zur mechanischen stufenweise wiederholten Belichtung verwendet, so daß der Photolack wiederholt im Schaltungsmuster belichtet wird, um eine Matrix der Schaltungsmuster in ihm zu erzeugen. Nach der Belichtung wird der Photolack entwickelt, mit dem Ergebnis, daß der Photolack in den Flächen, wo er mit Ultraviolett-Licht belichtet ist oder in den Gebieten, in denen er vor dem ultravioletten Licht maskiert war, entfernt wird, was davon abhängt, ob ein positiver oder ein negativer Lack verwendet wurde.

Nach diesem Verfahrensschritt ist es angezeigt, wenn auch nicht unbedingt erforderlich, den Masken-Rohteil erneut zu brennen. Das Ergebnis ist in Fig. 3 gezeigt, in der die Photolackschicht 24 nunmehr gemustert ist, wobei vorbestimmte Flächen der darunterliegenden Molybdän-Schicht 22 freiliegen.

Der nächste Schritt bei der Herstellung der Photomasken ist die Ätzung der entwickelten Rohteile mit dem erfindungsgemäßen Ätzmittel. Infolge der gleichförmigen Ätzrate des Ätzmittels und weil der Photolack durch das Ätzmittel nicht angegriffen wird, ist die Größensteuerung des Ätzmusters leicht zu erreichen, auch dann, wenn eine Partie-weise Prozessführung erfolgt, da das Ätzmittel das Substrat 20 nicht angreift und keine merkliche Hinterschneidung auftritt, wenn geeignete Partie-Steuerungsverfahren angewandt werden.

Im abschließenden Herstellungsschritt der Masken wird der Photolack entfernt, wobei vorzugsweise säurefreie Mittel, beispielsweise J-100 (eine Bezeichnung eines Mittels der Firma Indust-Ri-Chem Lab, Inc. Richardson, Texas,) oder ein Alkohol-Azeton-Freon-Gemisch verwendet werden. In Fig. 5 ist die so hergestellte Photomaske gezeigt, die aus einem Substrat 20 besteht, auf dem die gemusterte Molybdän-Schicht 22 liegt.

Das erfindungsgemäße Ätzmittel hat also eine Anzahl von sehr wesentlichen Vorteilen gegenüber den bekannten für die Ätzung von Molybdän verwendeten Ätzmitteln, insbesondere soweit sie für die Ätzung von Mustern in Dünnschichten verwendet wurden. Das erfindungsgemäße Ätzmittel hat eine gute Ätzrate und hat einen gleichförmigen Ätzangriff. Die bekannten Photolack-Materialien werden nicht angegriffen, so daß Hinterschneidungen auf ein Minimum begrenzt werden und die Kantenbegrenzung und die genau örtliche Anordnung eines geätzten Musters

im wesentlichen durch das Photolack-Muster bestimmt werden. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist das Ätzmittel außerdem ungiftig und deshalb in der Herstellung und Handhabung einfach.

Das erfindungsgemäße Ätzmittel ist vorstehend im Zusammenhang mit einem Verfahren zur Herstellung einer Photomaske beschrieben, jedoch ist ersichtlich, daß die Anwendung des Ätzmittels nicht hierauf beschränkt ist, da es ganz allgemein für die Ätzung von Molybdän, speziell für dicke oder dünne Schichten geeignet ist, wobei es gleichgültig ist, ob diese Schichten für integrierte Schaltungsbauelemente oder Photomasken oder dergl. verwendet werden. Außerdem ist es gleichgültig, ob das Molybdän im wesentlichen rein oder nur in erheblichen Mengen in einem Material enthalten ist.

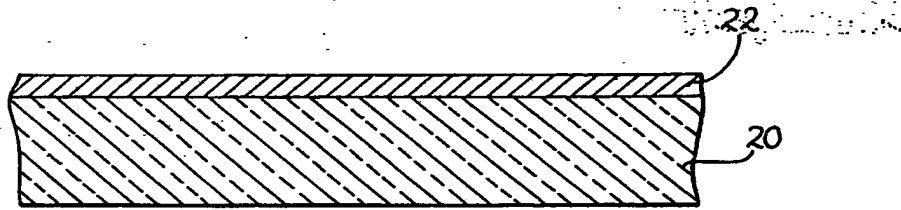
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Ätzung von Molybdän, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Lösung aus  $H_2O$  und  $H_2O_2$  und dann Kontakt zwischen der Lösung und dem Molybdän hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung ein Netzmittel zugefügt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Netzmittel ein Detergens verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis der Lösung aus  $H_2O_2$  und  $H_2O$  auf einen Bereich zwischen 1 : 4 ÷ 3 : 2 eingestellt wird.
5. Ätzmittel für Metalle, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 4, gekennzeichnet durch eine Lösung von  $H_2O$  und  $H_2O_2$ .
6. Ätzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich ein Netzmittel aufweist.
7. Ätzmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von  $H_2O_2$  und  $H_2O$  der Lösung im Bereich zwischen 1 : 4 und 3 : 2 liegt.
8. Verfahren zur Herstellung einer Molybdän-Photomaske unter Verwendung des Ätzmittels nach einem der Ansprüche 5 ÷ 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Seite eines für eine vorbestimmte Wellenlänge von Licht im wesentlichen durchlässigen Substrats eine Schicht aus Molybdän niedergeschlagen wird; daß die Molybdän-Schicht mit einem für eine bestimmte Art der Belichtung empfindlichen Lack beschichtet und der Lack dann in einem vorgewählten Muster auf die bestimmte Art belichtet wird; daß der Lack dann entwickelt und die nach der Entwicklung des Lacks freiliegenden Bereiche der Molybdän-Schicht mit dem Ätzmittel

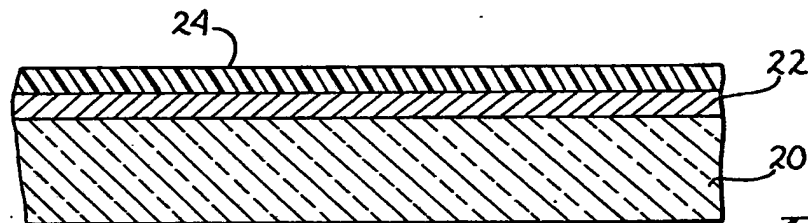
in Kontakt gebracht werden; und daß nach hinreichender Ätzung der restliche Lack entfernt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kontakt zwischen Ätzmittel und Molybdän-Schicht durch Eintauchen des Substrats in das Ätzmittel hergestellt wird.

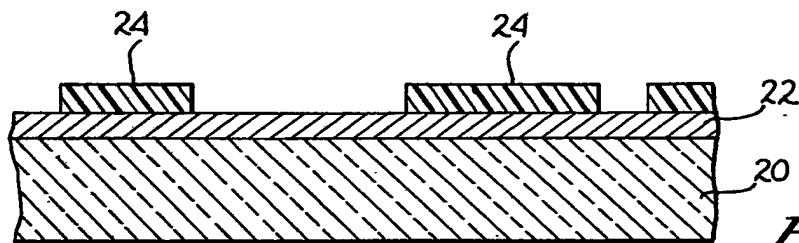
.13.



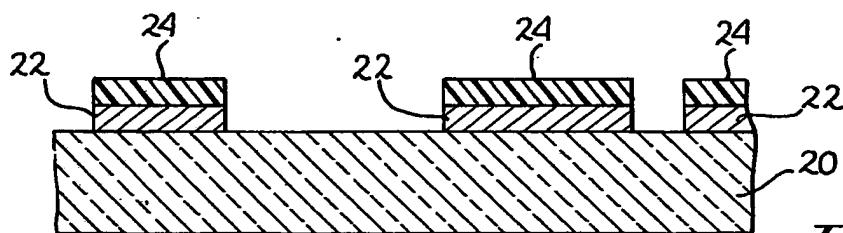
*Fig. 1*



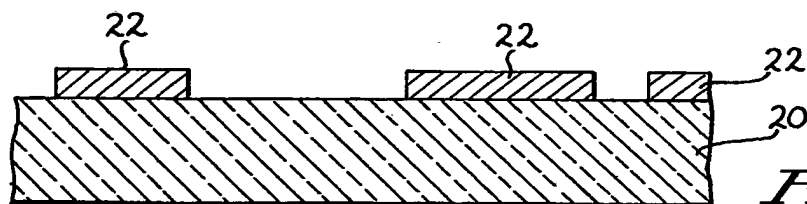
*Fig. 2*



*Fig. 3*



*Fig. 4*



*Fig. 5*